

練絹の黄褐変に関する研究 (第3報)

日光の作用による黄褐変

宮岡 宇一郎 , 清水 融

Investigations on the Browning of Scoured Silk. (III)

On the cause of browning occurred
by the action of sunlight.

Uichiro MIYAOKA, Tooru SHIMIZU

We have studied on the browning of those silk, silk in vacuum, and paper which was purposely made to contain tyrosine under the exposure to the sunlight and ultra-violet rays.

From the results obtained the browning that occurred on the boiled-off silk by the action of sunlight can be deduced as follows. It seems that the browning occurs mainly by melanin and the like which is produced by the oxidation of tyrosine, i.e. the phenol group of tyrosine in the silk becomes active by the absorption of ultra-violet rays; on the other hand oxygen and moisture which are contained in air as well as in fibres become also active. Here upon the active oxygen and moisture oxidise the activated tyrosine.

In addition to this other amino acids contained in the silk fibre and such impurities as Ca-soap on the fibre can also be oxidised and cause the browning of fibre feebly.

緒 言

已報の如く練絹は長期間の保存中に次第に黄褐変する。この変化は練絹に著しく、又羊毛等蛋白繊維にも共通する。著者等は本問題については研究し已に報告したが、こゝには更に新しい観点から再検討した。即ち本報では黄褐変に対する日光の作用について検討した。先ず予備実験としてアミラン布、及びグリシン、アラニンの水溶液を含ませて乾燥した濾紙を紫外線で照射した。そしてこれらが何れも黄変する事を認めた。然しその変色は絹布及びチロジンの水溶液を含ませて乾燥した濾紙を紫外線で照射した場合に較べると甚だしく長時間を要した。よつてこゝではチロジン及び絹布の変化を比較することによつて研究を進めることとした。勿論絹中に含まれるその他のアミノ酸に就ても同様の実験を施すべきであり、特に構造上から強く変色すると想像されるヒスチジンについても検討すべきものがあると思はれるが、その絹中における含有量が甚小さいことからこゝでは一応省略することとした。

実験資料と実験装置

〔A〕実験試料

a) チロジン

絹を酸で分解して得たチロジンを蒸留水で3回再結晶し, m. p. 275~278°C, 窒素含有量 7.44% (理論値 7.73%) のものを使用した。

b) 絹 布

1. 紫外線照射及日光曝露試験に使用した絹布12付羽二重, 練減量26.37%

(精練方法)

下 練……珪酸ソーダ 4%, 炭酸ソーダ 3%, 石鹼 4%.

浴比 1 : 30, 98°Cで 3時間処理した。

漂 白……過酸化水素 (31%) 2c. cm, 珪酸ソーダ 5g/.l.

浴比 1 : 30, 60°Cで 2時間処理した。

仕上練……エマール10パウダー 2%, 珪酸ソーダ 2%, ハイドロサルファイト 2%.

浴比 1 : 30, 98°Cで 1時間処理した。

2. 真空中で紫外線照射に用いた絹布

市販絹縮緬布

c) メチレン青染絹布

市販試薬用メチレン青 0.05%で b) 1 の絹布を浴比 1 : 50, 40°C で 20分染色し、水洗後暗所で室温にて乾燥した。

d) チロジン紙

定性用 No.5 東洋濾紙を 6cm×5.5cm に切断し、5g./l チロジン水溶液を平均 1.4c. cm吸収させ、これを暗所で室温にて48時間乾燥した。

このチロジン紙中に含まれるチロジン含有量は 0.14mg/cm² である。

〔B〕実験装置

a) 紫外線照射法

島津製作所製アクメ褪色試験器を使用した。照射温度 35~45°C

b) 日光曝露試験

曝露箱は学振型に類似しているが、ガラス面と試料間の距離は 2cmである。使用した硝子板は透明並硝子板厚さ 2mmである。

c) 直接日光曝露試験

試料を白色バルブ紙上に留め、これを直接日光に曝露した。

尙両曝露試験は1953年7月27日~8月20日、午前9時~午後3時間の晴天日を選び南側にむけ45°の角度で行った。

d) 真空中での紫外線照射法

絹布を透明石英で作ったコック付の試験管に入れコックの端を真空装置に接続し、内部を真空とした。この管をアクメ褪色試験器中に挿入して紫外線を照射した。真空装置はセンコ型真空ポンプと水銀ディフュージョン・ポンプを連結し 1×10⁻⁵mmHg の真空度が得られた¹⁾。

e) 白度測定法

Phot Volt Corp. U. S. A. の Reflection-meter Type 610 を用ひ白度を測定した。測定は5回の平均値をとつたが、この測定器では測定値に±0.5%の偏差がある。尙測定は81%の白布上に置いて測定したもので、この影響も考えられる。何枚か同一試料を重ねて測定したかつたが、試料関係で一部を除いては行うことが出来なかつた。その結果、測定の結果が肉眼と比較して甚だしく異なるものもあるので、肉眼で見たチロジン紙の時間による変化度を標準とし0から7迄の等級をつけ測定値と並べて表示した。又使用した濾紙はその部分により若干の白度差があつた。

実験及び実験結果

(A) 紫外線照射

1. 0.001~5g./l. 間の11の異なる濃度差のチロジン水溶液を作り、この溶液を一定の大きさに切断した濾紙に含ませ室温で乾燥後各1時間紫外線を照射し、その色相変化を比較した。黄褐変は 0.025g./l. でもすでに現はれ、0.25~1g./l. ではすこぶる明瞭となる。この濃度以上では黄褐変は稍減少した。

2. チロジン紙、濾紙、練絹、メチレン青染色絹布を夫々 10~1280 分間紫外線照射し、その色相の時間による変化を比較した。その結果は表1の如くである。表の如く時間の経過と共に褐変が増加して

第 1 表

紫外線照射時間min		0	10	20	40	80	160	320	640	1280
試 料										
チロジン紙	白 度 %	80.8	80.4	79.2	78.1	79.1	77.9	78.6	76.6	75.5
	肉眼等級	0	0	1	2	3	4	5	6	7
濾 紙	白 度 %	80.8	81.2	80.9	80.5	80.6	80.1	78.8	78.7	78.1
	肉眼等級	0	0	0	0	0	1	3	5	6
練 絹	白 度 %	80.4	79.9	80.0	79.2	78.2	78.5	78.0	77.5	76.6
	肉眼等級	0	0	1	2	3	4	5	6	7
メチレン染色絹布	白 度 %	48.2	49.6	48.4	49.2	48.0	51.8	52.7	52.1	62.1
	肉眼等級	青	青	青	変 1	変 2	変 3	変 4	変 5	7

いる。本試験におけるメチレン青染色絹布の一露光は真夏日光曝露試験 16 時間を標準にとると 1280 分 (21 時間 20 分) に相当する。またメチレン青染色絹布の 1280 分照射の褪色部分の色相及び明度は、同時間照射した絹布と肉眼での比較に於て殆んど一致している様である。

3. チロジン紙の調製において最後の乾燥を 1 時間と定め、半乾燥状態で 2 と同様に時間変化させたものゝ濾紙及び絹布と藍溜水に浸漬し同一条件で半乾燥したものゝ変色とを比較した。また紫外線照射の際の温度を高め約 65°C とし、半乾燥チロジン紙に照射した。前者では紫外線照射約 40 分で濾紙が乾燥したが後者に於ては約 15 分で乾燥した。これらの比較結果は表 2 で示した。この結果から水分の存

第 2 表

紫外線照射時間min		0	10	20	40	80	160	320	640	1280
試 料										
湿 潤	チロジン紙	0	4	5	6	6	6	6	7	⑦
湿 潤	濾 紙	0	0	0	0	0	1	3	5	6
湿潤	チロジン紙 高温紫外線照射	0	2	3	4	5	6	6	6	7
湿 潤	絹 布	0	0	2	3	4				

在が紫外線照射の際黄褐変を著しく促進せしめていることが判る。そして湿潤チロジン紙による変色は黒味を帯び褐色であるが、この黒味は照射時間の経過と共に次第に消え黄色となつてくる。40~1280 分間中にこのような色相変化が進行している。チロジン紙 1280 分照射の 7 の色相は絹布 7 の色相と比較し稍褐味を帯びているが⑦は更に黄味を帯び絹布 7 の色相に類似している。この色相の変化はチロジン水溶液を過酸化水素で酸化させる際に生じた時間による色相の変化²⁾と類似している。即ちチロジンの酸化過程に於て生ずる色相の変化である。湿潤チロジン紙に 65°C で紫外線を照射した結果は褐変が低温の際に比して遅れているが、これは紙中に含まれる水分がより早く紙上を去る事に起因するのであろう。

4. 食塩、硫酸ソーダ、珪酸ソーダ、硫酸アルミニウム、玄武石鹼、醋酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム各 200mg. 及び硝酸カリ、硝酸第二鉄、亜硝酸ソーダ、ハイドロサルファイト各 100mg. を夫々 0.5g./l. のチロジン水溶液に加えた。これらの溶液を含むチロジン紙を作り、又別にこれらの塩のみを含む濾紙とを 1 時間紫外線照射後に比較してみた。硝酸カリ及び硝酸第二鉄が顕著に褐変を促進しているが、その他はこの照射時間の範囲内では特に顕著な効果を認めなかつた。

5. 硫酸第二鉄 0.1, 1, 10mg. を夫々 0.5g./l. のチロジン水溶液に加え、鉄イオンを含むチロジン紙を作り、これに紫外線を照射して鉄イオンの影響をしらべた。その結果は表 3 に示した。これによ

第 3 表

紫外線照射時間min		20	40	80
試 料				
0.1mgの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含むチロジン紙		2	3	4
" " " 濾紙		0	0	0
1mgの " " チロジン紙		2	3	4
" " " 濾紙		0	0	0
10mgの " " チロジン紙		2	3	4
" " " 濾紙		0	0	0
チ ロ ジ ン 紙		1	2	3
濾 紙		0	0	0
0.1mgの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を含む 湿潤チロジン紙		白 度 % 肉 眼 等 級		74.7 7
" " 湿 潤 濾 紙		"		0

ると鉄イオンがチロジンの黄褐変に対して著しい促進作用を及ぼしている。

その量は 0.1mg./l. によりすでに現はれる。尙この鉄イオンの量は普通の水に含まれている程度の量である。

(B) 日光曝露試験

1 チロジン紙, 濾紙, 練絹及びメチレン青染色絹布を曝露箱に入れ, 日光に曝露してその色相変化比較した(表4)。

第 4 表

日光曝露時間hr		0	1	2	4	8	16	32
試 料								
チロジン紙	白 度 %	80.8	80.5	80.6	81.0	80.5	80.2	79.3
	肉眼等級	0	0	0	0	0	微	1
濾 紙	白 度 %	81.2	81.5	81.0	80.9	80.5	81.0	81.2
	肉眼等級	0	0	0	0	0	0	0
練 絹	白 度 %	80.4	80.5	80.5	80.4	80.2	80.5	80.5
	肉眼等級	0	0	0	0	0	0	微
メチレン青 染色絹布	白 度 %	48.2	50.0	53.1	50.9	59.5	67.0	73.5
	肉眼等級	青	変 2	変 3	変 4	変 5	微	微

2 1と同様の試料を直接日光に照射した。(表5)。

第 5 表

日光曝露時間hr		0	1	2	4	8	16
試 料							
チロジン紙	白 度 %	80.8	80.8	80.4	78.2	80.0	78.2
	肉眼等級	0	0	0	微	1	2
濾 紙	白 度 %	81.2	81.0	81.5	81.0	80.5	80.6
	肉眼等級	0	0	0	0	0	0
練 絹	白 度 %	80.4	80.7	80.4	80.5	80.2	79.1
	肉眼等級	0	0	0	微	1	2
メチレン青 染色絹布	白 度 %	48.2	49.5	52.0	55.4	66.0	70.9
	肉眼等級	青	変 2	変 3	変 4	変 5	2

(C) 真空中での絹布の紫外線照射

1 絹布を管中に入れ温度 19°Cで 12 時間ポンプを働かせ, 2 時間毎に石英管部を 60°Cの温湯で 5 分間熱する工程を 5 回繰返し 1×10^{-5} mm Hgの真空度を得た。この状態で管の栓を閉じ, これを 3 時間紫外線に照射した。

2 30°Cの温度で4時間ポン

プを働かせて 1×10^{-4} mmHg の真空度を得て, これを 3 時間紫外線に照射した。

3 石英管の栓を開放したまゝこの中に絹布を入れ3時間紫外線照射し 1, 2 の試料と比較した。以上の結果は表6の如くである。

第 6 表

実験結果の考察

試 料	肉眼等級	白 度 %
原 布	0	79.9
10^{-5} mmHg	1	79.6
10^{-4} mmHg	3	78.9
760mmHg	5	77.2

これらの実験結果から絹布及びクロジンは光の作用によつて黄褐変し、その変化度は受けた光量に比例して増加する。たゞこの変化度は照射時間と共にその明度の絶対量が減少すると共に、これに色相の変化が併つておる。

クロジン紙に含まれるクロジンの量は約 $0.14\text{mg.}/\text{m}^2$ であり、絹布中に含まれるその量は約 $1\text{mg.}/\text{cm}^2$ (但し絹中のクロジン量を11.9%とす)である。そのクロジンの分布状態には著しい差異はあるが、表面では大体大差がないのではなからうか。両者の時間の経過による褐変度は大体同一であり、よつて初期照射時間内での褐変はクロジンによるものと見なす事が出来る。照射時間が長くなるとクロジン紙では濾紙の変色がこれに加り、また絹布ではクロジン以外のアミノ酸の変色がこれに加はつてくるものと思はれる。若し絹布中に酸化され易い脂肪酸等が含まれている場合には、これらがまた後期照射時間内の変化として同様に現はれてくる。表 1, 4, 5 を比較すると直射日光、並硝子板通過光及び紫外線の影響が明瞭である。そして絹の黄褐変は紫外線の作用によつて著しく起ることが判る。

Crammer 及び Neuberger³⁾ の研究によると $2800\sim 3000\text{\AA}$ の波長範囲ではクロジンのフェノール基は強い吸収を示している。またメチレン青の褪色の一露光は3者共に16~21時間である。これに反し絹布及びクロジン紙は、紫外線照射では20分で黄褐変が起るのに、日光直射では8時間、並硝子板を通過した日光では32時間以上を要するのである。しかもメチレン青染色絹布の一露光の褪色部は、夫々の絹布のその時間の黄褐変とその色相がほとんど一致している。

これらの事実から絹布の光による黄褐変は、その主因が「クロジンが紫外線の作用をうけたこと」によると結論される。

次に表3に見る如く黄褐変は鉄イオンによつて著しく促進される。これはクロジン水溶液に紫外線を照射した場合の鉄イオンの影響²⁾で明らかである様に、鉄イオンが触媒作用をするものである。

水分の影響は表2に見られる如く無視出来ない大きな効果を与えている。即ち水分は絹布及びクロジン紙の紫外線照射による褐変速度を非常に促進する。

表6は黄褐変に及ぼす酸素の影響を示すものである。 10^{-4} , 10^{-5}mmHg の様な真空度中に含まれる酸素量は極めて微量であるが、この量でもなお黄褐変を起すに充分である。Raper⁴⁾ が示したクロジナーゼによるクロジンの酸化過程に従えば、1モルのクロジンが酸化されてデオキシインドールを形成するには $3/2$ モルの酸素が必要である。使用した石英管の内容量は 31ml であるから 10^{-4} 及び 10^{-5}mmHg では管中に尙夫々約 1×10^{-9} 及び $1\times 10^{-10}\text{g}$ の酸素が含まれている。一方 $0.025\text{g.}/\text{l.}$ のクロジン紙 1cm^2 中には約 $1\times 10^{-8}\text{g.}$ のクロジンが含まれ、このクロジン紙は1時間の紫外線照射により明らかに黄褐変を呈する。このクロジン全部をデオキシインドールに変化させるに要する酸素の量は約 $2.6\times 10^{-9}\text{g.}$ である。然しクロジン紙の変色は内部及び裏面には起らずその表面だけであるから、実際に要する酸素量はこれに較べて更に少量で良いのである。管中の絹布の褐変部は 3cm^2 であるから管中の酸素の量は絹布の変色に対し無視し得ないものである。真空度が高くなるに従つて絹布の黄褐変が著しく減少することから酸素が絹の変色に及ぼす影響の非常に大きい事は明白である。尙本実験で無視出来ぬことは 10^{-4}mmHg の真空度中の絹布には未だ水分が含まれている事である。それは 10^{-4}mmHg から 10^{-5}mmHg の真空度にする際、 60°C の湯温で管内の温度を上昇せしめると真空度の予備測定に使用せるガイストラ管の螢光が無色から急に著しい青味を帯び光を発し、これは水分が繊維から離脱する為である。4回目からの温度上昇ではもはやこの螢光は少しも現はれなかつた。故に 10^{-5}mmHg では水分が殆んど完全に離脱していると考えられる。又 10^{-4}mmHg 真空度での黄褐変には強く吸着している水分が未だ絹布中に残存し、その影響が強く加はるものと考えられる。

結 言

本研究の結果から日光による練絹の黄褐変は、絹中に含まれるチロジンが紫外線を吸収し、そのフェノール基が活性化され、一方に於て紫外線により空気及び繊維中に含まれる酸素及び水分がまた活性化され、これが活性化せるチロジンを酸化しメラニン等の酸化生成物が生ずる為に起る現象と解される。更にこれに加はり絹中の他のアミノ酸及び繊維上に附着せる不純物が酸化をうけ着色を惹起するものと結論することが出来る。

本研究は日本学術振興会の援助によつたものである、附記して深く感謝する。

文 献

- | | | | | |
|------------------------|-------------|-----------|-----|---------------------|
| 1) 清水 : | 福大工研報 | <u>2</u> | 93 | (1953) |
| 2) 宮岡, 清水 : | 同上 | <u>1</u> | 79 | (1952) |
| 3) Crammer , Neuberg : | Biochem. J. | <u>37</u> | 302 | (1943) |
| 4) Raper : | Biochem. J. | <u>21</u> | 735 | (1926) |
| | | | | <u>22</u> 89 (1927) |